Katalytische Hydrierung von Stickstoffverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hans Ziehl
aus Lübeck.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Göttingen.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. A. Huth.
1914.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. August 1914.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meinen lieben Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde von Weihnachten 1912 bis Pfingsten 1914 im allgemeinen chemischen Institut zu Göttingen auf Anregung und unter Leitung von Herrn Privatdozent Dr. H. Wienhaus ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet Herrn Privatdozent Dr. H. Wienhaus für die mannigfachen Anregungen zu danken. — Auch Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach möchte ich für das meinem Studium stets entgegengebrachte wohlwollende Interesse meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Einleitung.

Die chemischen, auch auf Stickstoffverbindungen angewandten Reduktionsmethoden lassen sich in drei Klassen zusammenfassen.

1) Reduktion durch sauerstoffentziehende oder wasserstoffabgebende Stoffe (unedle Metalle, Wasserstoffverbindungen odere niedere Oxydationsstufen von Metallen und Metalloiden).
2) Reduktion durch Wasserstoff in statu nascendi. Dieser kann entweder auf chemischem Wege durch Auflösen von Metallen oder auf physikalischem durch Elektrolyse erhalten werden.
3) Reduktion durch Katalyse mit molekularem Wasserstoff unter der Wirkung von fein verteilten Metallen.

Die in die dritte Klasse gehörenden Reduktionsmethoden sind erst vor einiger Zeit aufgekommen. Die von Sabatier und Senderens ausgearbeitete besteht darin, daß man bei erhöhter Temperatur die Substanz in Gasform mit Wasserstoff über fein verteiltes Nickel leitet. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wirken fein verteilte

Platinmetalle. S. Fokin[1]) und R. Willstätter[2]) führen der zu hydrierenden Flüssigkeit oder ihrer Lösung in Äther oder Eisessig Wasserstoff bei Gegenwart von suspendiertem Platinschwarz zu. C. Paal und A. Skita benutzen eine wäßrige kolloidale Palladium-Lösung, die von dem ersteren durch Auflösen eines fertigen, mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid versehenen Präparates hergestellt, von dem letzteren erst im Schüttelgefäß aus Palladiumchlorür bei Gegenwart von Gummi arabicum erzeugt wird. Zu dieser geben sie in gelöstem Zustand die zu reduzierende Substanz und schütteln in Wasserstoffatmosphäre. Dieses bequeme Verfahren, welches seine Ausbildung den Fortschritten der Kolloidchemie verdankt, ist bisher das einzige, bei dem die Reduktion in den verschiedensten Lösungsmitteln, ferner in neutraler oder basischer — bei dem Skitaschen Verfahren auch in saurer — Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen kann. Außer diesen Vorzügen gegenüber allen andern Reduktionsverfahren gestattet es auch, die absorbierte Wasserstoffmenge genau zu messen und, da die Reduktion in gemäßigtem Tempo verläuft, die Hydrierung an jedem gewünschten Punkte zu unterbrechen.

Zu erwähnen ist noch, daß auch Ipatjew weitgehende Reduktionen zustande bringen konnte, indem er die Substanzen in Gegenwart von fein verteiltem Nickel oder Platinmetallen unter gewaltigem Druck mit Wasserstoff erhitzte.

Mit Hilfe der neuen katalytischen Hydrierungsmethoden sind in erster Linie organische Verbindungen redu-

---

1) Journ. Ruß. Phys.-chem. Ges. **40**, 276. C. 1908 II 1995.
2) B. **41**, 1475 (1909).

ziert worden und von diesen in der Haupsache solche vom Typus:

$$>C = C<,$$ d. h. Äthylenderivate.

Diese Arbeit soll nun zur systematischen Untersuchung katalytischer Hydrierungen stickstoffhaltiger Substanzen mit den Atomgruppen:

$$-N = N-;$$
$$-N = O;$$
$$-C \equiv N;$$
$$-N = C$$

und verwandten nach dem Verfahren von Paal-Skita beitragen.

Einige wichtige Arbeiten in dieser Hinsicht waren von C. Paal geliefert worden. Gemeinsam mit J. Gerum[1]) hatte er Benzonitril, Benzaldoxim und Benzaldehydcyanhydrin reduziert und als Endprodukt bei den beiden ersteren Mono- und Dibenzylamin, Ammoniak und wenig Benzaldehyd (in saurer Lösung aus Benzonitril auch Benzylalkohol), bei dem letzteren statt Benzaldehyd Benzylalkohol bekommen. Mit Hartmann[2]) erhielt er aus Pikrinsäure Triaminophenol. Zusammen mit Amberger[3]) konnte er Ferricyankalium in Ferrocyankalium überführen. In einer Patentschrift gibt C. Paal ferner mit A. Skita[4])

---

1) B. **42**, 1553 (1909). 2) B. **43**, 243 (1910).
3) B. **38**, 1404 (1905).
4) C. 1911 I 522 = D.R.P. 230724.

an, daß die Azofarbstoffe durch Reduktion entfärbt werden, und Acetonitril in Äthylamin übergeht.

Nachdem Wieland[1]) keine positiven Resultate mit Azobenzol hatte erhalten können, gab A. Skita[2]) an, daß Azobenzol ohne weiteres zu Hydrazobenzol und bei 2 Atm. Druck sogar zu Anilin reduziert wird.

O. Wallach[3]) gelangte ferner von Nitrosopinen zu Pinocamphonoxim und H. Wienhaus und W. F. v. Öttingen[4]) von Santoninoxim im wesentlichen zu Santonan und Ammoniak.

Diese Arbeiten lagen vor, als mir im Dezember 1912 das Thema zu dieser Arbeit von Dr. H. Wienhaus gestellt wurde.

I. Verbindungen mit mehrfach an einander gebundenen Stickstoffatomen.

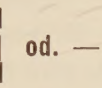
Die drei hier zunächst zu behandelnden Verbindungstypen $-N\langle{}^{N}_{N}\rangle$; $>C\langle{}^{N}_{N}\rangle$; $O\langle{}^{N}_{N}\rangle$ haben vor kurzem in theoretischer Beziehung erneut an Interesse gewonnen, weil ihnen an Stelle dieser alten ringförmigen Strukturformeln heute vielfach offene Diazoniumformeln:

$$-N = N \equiv N;\quad >C = N \equiv N;\quad O = N \equiv N$$

zugrunde gelegt werden. Die neuen Formeln sind zuerst von J. Thiele[5]) und A. Angeli[6]) für Diazoverbindungen

1) B. **45**, 487 (1912). 2) B. **45**, 3312 (1912).
3) A. **386**, 186 (1912). 4) A. **397**, 236 (1913).
5) B. **44**, 2522 und 3336 (1911).
6) Atti. R. Accad. dei Lincei Roma **20** I 626 (1911).

der Fettreihe vorgeschlagen worden. J. Thiele überträgt den Gedanken auch auf die Stickstoffwasserstoffsäure und das Stickoxydul. Diesem treten Oliveri-Mandalà und Noto[1]) entgegen.

I) Typus  od. $-N=N\equiv N$ (Azide).

Untersucht wurden von mir Natriumazid, Triazomethan, Triazobenzol und Carbamidimidazid.

Einige Reduktionsversuche über diese Verbindungen lagen schon vor.

Natriumazid oder die freie Stickstoffwasserstoffsäure liefert nach Cooke[2] mit Natriumamalgam, Zink und Salzsäure, Natriumpolysulfid oder Ferrohydroxyd — Ammoniak und Hydrazin. Die elektrische Reduktion ergibt nach Turrentine[3]) Stickstoff, Hydrazin und Ammoniak.

Über Triazomethan lagen keine Reduktionsversuche vor.

Das Triazobenzol wird durch Zink und Schwefelsäure[4]) in alkoholischer Lösung zu Ammoniak und Anilin, durch Natriumamalgam und Alkohol[5]) zu Hydrazobenzol, Hydrazinhydrat und weiter zu Benzol, Ammoniak und Stickstoff reduziert.

Das Carbamidimidazid wird nach Hantzsch und Vagt[6]) durch Schwefelwasserstoff in Stickstoff und Guanidin

1) C. 1913 I 2024. 2) C. 1914 I 75. 3) C. 1911 II 511.
4) Beilstein Bd. IV 1140.
5) Curtius u. Dedichen J. pr. Ch. (2) **50**. 252 (1894).
6) A. **314**, 399 (1901).

verwandelt. K. A. Hofmann, Hock und Kirmreuther[1]) erhielten mit Jodwasserstoffsäure dasselbe Resultat. Sie stellten fest, daß Jodwasserstoffsäure ein spezifisches Reagens auf Azid-Gruppen ist, indem sie die Azide unter Bildung von Stickstoff, Jod und Amin spaltet.

An den geprüften vier Aziden fand ich übereinstimmend, daß unter der Wirkung des Palladiums 1 Mol. Wasserstoff 2 Atome Stickstoff glatt verdrängt. Im einzelnen gingen quantitativ folgende Reaktionen von statten.

1) $NaN_3 + H_2$ $(= NaNH_2 + N_2) + H_2O$
$= NaOH + NH_3 + N_2$.

2) $CH_3N_3 + H_2 = CH_3NH_2 + N_2$.

3) $C_6H_5N_3 + H_2 = C_6H_5NH_2 + N_2$.

4) $H_2N.C(:NH)N_3 + H_2 = H_2N.C(:NH)NH_2 + N_2$.

Das Natriumazid wurde im Gegensatz zu den andern Aziden sehr langsam reduziert.

Hydrierung von Natriumazid NaN_3.

Bei den Hydrierungsversuchen wurden Paalsche Enten benutzt, die durch einen Gummischlauch mit einem Meßzylinder verbunden waren. Dieser wurde mit Wasserstoff gefüllt. So konnte die absorbierte Menge an Wasserstoff genau gemessen werden.

Zuerst wurde ein Versuch angestellt, der zeigen sollte,

---

1) A. **380**, 131, (1911).

ob Natriumazid in neutraler wäßriger kolloidaler Palladium-Lösung schon ohne Wasserstoff zersetzt würde. Loew [1]) gibt nämlich an, daß beim Erwärmen einer 1%igen Natriumazidlösung mit 10 g Platinschwarz unter lebhafter Entwicklung eines indifferenten Gases Ammoniak entsteht.

Zu diesem Zwecke wurde zu einer wäßrigen kolloidalen Palladiumlösung (0,05 g Paalschen Präparates) 0,6524 g ($^1/_{100}$ Mol) Natriumazid (Kahlbaumsches Präparat) in Lösung hinzugefügt und in Kohlensäure 50 Minuten geschüttelt, das Gas über glühendes Kupferoxyd, dann in ein Azotometer mit Kalilauge geleitet. Es hatte sich kein Stickstoff gebildet. Das Natriumazid war unverändert geblieben.

Jetzt wurde ein anderer Versuch durch Schütteln mit Wasserstoff angestellt. Es bildete sich Stickstoff und Ammoniak. Hydrazin konnte mit Fehlingscher Lösung nicht nachgewiesen werden.

Um den freiwerdenden Stickstoff quantitativ zu bestimmen, benutzte ich folgende Apparatur: Ein im Kippschen Apparat entwickelter schwacher Wasserstoffstrom wurde in eine in Bewegung befindliche Schüttelente geleitet, die das Natriumazid und die kolloidale Palladiumlösung enthielt. Der unverbrauchte Wasserstoff und der freigemachte Stickstoff traten an der anderen Seite der Ente aus und durchströmten nun zuerst 15 ccm $^1/_{10}$n-Salzsäure, die etwa entstandene flüchtige stickstoffhaltige Basen festhalten, sodann 10 ccm $^1/_{10}$n-Natronlauge, welche etwa mitgerissene Spuren Salzsäure aufnehmen sollten. Von hier aus trat das Gas in ein Verbrennungsrohr, in dem Kupferoxyd zur schwachen Rotglut erhitzt war. Der

1) B. **24**, 2947 (1891).

hierdurch von Wasserstoff befreite Stickstoff wurde nun über 25prozentiger Kalilauge in einem Meßzylinder aufgefangen. — Vor Beginn des Versuches war die ganze Apparatur mit Wasserstoff gefüllt (erkenntlich daran, daß das am Ende austretende Gas ohne Knall verbrannte), in der Verbrennungsröhre aber wieder durch Kohlensäure verdrängt worden und zwar mit Hilfe eines Gabelrohres, das zwischen Verbrennungsröhre und der Waschflasche mit $^1/_{10}$n-Natronlauge geschaltet war.

Nach Beendigung der Reaktion wurde der im Verbrennungsrohr angesammelte Stickstoff durch Kohlensäure herausgetrieben. Während des Prozesses blieb der die Kohlensäure zuführende Teil des Gabelrohres durch eine Klemmschraube verschlossen.

0,651 g Sbst.: 235 ccm N (10°, 752).
N_2 aus NaN_3. Ber. N 43,09. Gef. N 42,64.

Im ganzen wurde fast 2 Tage geschüttelt.

Um außer dem Stickstoff auch die andern Reaktionsprodukte, Ammoniak und Natronlauge, quantitativ zu bestimmen, wurde der Enteninhalt in einen Kolben gespült, dieser mit einem Kjeldahlschen Aufsatz versehen und das Ammoniak mit Wasserdampf in eine Vorlage destilliert, die eine bekannte Menge Salzsäure enthielt. Durch Rücktitration konnte die entstandene Menge Ammoniak bestimmt werden.

Angew. 111,3 ccm $n/_{10}$-HCl. Zurücktitriert 14,9 ccm = 1,642 g NH_3 = 1,3506 g N.
NH_3 aus NaN_3. Ber. N 21,52. Gef. N 20,75.

Beim Destillieren war das Palladium in Flocken ausgeschieden. In der abfiltrierten Flüssigkeit wurde die

entstandene Natronlauge bestimmt (Indikator Methylorange).

Verbraucht 97,1 ccm $n/_{10}$-HCl = 2,2333 g Na.
NaN_3. Ber. Na. 35,36. Gef. Na 34,31[1]).

Hydrierung von Triazomethan CH_3N_3.

Ich benutzte als Ausgangsmaterial Natrium und Ammoniak, welche sich bei 325° zu Natriumamid umsetzen. Nach einer Angabe von Dr. H. Wienhaus gewann ich es auf folgende Weise:

In einer eisernen Flasche, die sich in einem Sandbad befand und mit einem doppelt durchbohrten Korkstopfen verschlossen war, wurden 100 g Natrium auf 325° im Ammoniakstrom erhitzt. In der einen Korköffnung befand sich ein eisernes Rohr, das als Zuleitungsrohr für das Gas diente und bis fast auf den Grund der eisernen Flasche führte, in der andern ein kurzes gläsernes Ableitungsrohr. Das Thermometer war außen in das Sandbad gesteckt. Das Ammoniak entstammte einer Bombe. Zum Reinigen und Trocknen wurde es durch eine mit Natronkalk gefüllte Röhre geleitet. Um den Gasstrom beobachten zu können, war vor die eiserne Flasche ein Tropfenzähler mit Glyzerin geschaltet. Die Reaktion war beendet, wenn sich am Ableitungsrohr das Gas nicht mehr anzünden ließ. Dann wurde der Gasstrom unterbrochen und der Inhalt der Flasche auf ein Blech gegossen. (Es ist vor allem darauf zu achten, daß das Blech glatt ist, da sonst die erhärtete Masse schlecht zu entfernen ist). Nach kurzer

1) Das Natriumazid scheint nicht ganz rein zu sein.

Zeit erstarrt die Masse und läßt sich mit dem Hammer oder Messer leicht von der Platte loslösen. Sie muß, da sie rasch Feuchtigkeit anzieht und zerfällt, sofort in eine gut verschließbare Flasche gefüllt werden. Muß die Reaktion vor Beendigung unterbrochen werden, so schwimmt beim Ausgießen das geschmolzene Natrium auf dem Amid. Letzteres erstarrt zuerst. Das Natrium läßt sich infolgedessen leicht durch Schräghalten des Bleches im geeigneten Moment von dem Amid abgießen.

Das Natriumamid setzte ich durch Erhitzen im Stickoxydulstrom (aus Ammoniumnitrat) auf 190° in Natriumazid um. Letzteres lieferte, mit Dimethylsulfat behandelt, das Triazomethan[1]).

Zur Hydrierung brachte ich das schon bei 20° siedende Triazomethan auf folgende Weise in eine größere Ente hinein. Sie wurde evakuiert und durch einen Gummischlauch mit einer Glasröhre verbunden, die sich am anderen, aufwärts gerichteten Ende erweiterte. Dieser weitere Teil wurde mit Eis gut gekühlt, das Triazomethan hineindestilliert und von hier die Flüssigkeit durch Öffnen des Hahnes in die evakuierte Ente eingesogen. Nach Zugabe von 10 ccm einer 4%igen Palladiumchlorür-Lösung und etwas Gummi arabicum wurde Wasserstoff hinzugelassen. Beim Schütteln trat lebhafte Reduktion ein. Nachdem 55 ccm aufgenommen waren, trat Stillstand der Absorption ein, die überwiegend auf Rechnung des Katalysators zu setzen ist. Um zu prüfen, ob sich Stickstoff gebildet hatte wurde etwas Gas herausgelassen und zu entzünden versucht. Es brannte nicht. Die Flüssigkeit roch nicht mehr nach Triazomethan (wie dumpfe Kellerluft), sondern stark

1) O. Dimroth und W. Wislicenus B. **38**, 1573 (1905).

nach Methylamin. Sie wurde vom ausgeschiedenen Palladium abfiltriert, mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Es kristallisierten goldgelbe, kleine hexagonale Tafeln aus. Die Kristalle wurden zur Analyse verascht.

0,0368 g Sbst.: 0,0151 g Pt.

$(CH_3NH_2HCl)_2$. Ber. Pt 41,3. Gef. Pt 41,03.

Hydrierung von Triazobenzol (Diazobenzolimid) $C_6H_5N_3$.

Ich stellte das Triazobenzol nach Angaben von O. Dimroth[1]) durch Diazotieren von Phenylhydrazin dar, der die Methode von E. Fischer[2]) etwas modifizierte.

3,73 g Triazobenzol und 5 ccm einer 4%igen wäßrigen Palladiumchlorür-Lösung wurden bei Gegenwart von Gummi arabicum im Wasserstoffstrom geschüttelt. Zuerst trat schnelle Absorption von 12 ccm Wasserstoff ein, die vom Katalysator verbraucht waren. Sodann dehnte sich das Gas unter schwachem Erwärmen etwas aus. Nach einiger Zeit wurde ein Teil von ihm abgelassen und auf Brennbarkeit untersucht. Es brannte nicht. Nachdem die Ente frisch mit Wasserstoff gefüllt war, dehnte sich beim Schütteln das Gas von neuem infolge der Reaktionswärme etwas aus. Ablassen des entstandenen Gases und Zulassen von Wasserstoff wurde solange betrieben, bis im Gasometer beim Schütteln eine Volumenabnahme festgestellt werden konnte. Es wurde dann der Benzolkern hydriert[3]) und daher der Versuch unterbrochen. Die Flüssigkeit

---

1) B. **35**, 1033 (1902). 2) A. **190**, 92 (1878).
3) Vgl. Willstätter und Hatt. B. **45**, 1476 (1912).

wurde nun mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein Öl über, das mit Wasser eine milchige Trübung bildete und den typischen Anilingeruch hatte. Nach Ansäuern des Destillates mit Salzsäure wurde es bis zur Kristallisation eingedampft. Das abgeschiedene salzsaure Anilin wurde identifiziert:

1) durch seine Kristallform und seinen Schmelzpunkt 198°,

2) durch die Isonitril-Reaktion,

3) durch Violettfärbung mit Chlorkalk.

Diesem Versuch schloß sich ein zweiter an, der zur quantitativen Bestimmung des freiwerdenden Stickstoffs diente. Ich benutzte die schon angegebene Apparatur (s. S. 11). Zeitdauer 4½ Stunden.

4,939 g Sbst.: 965 ccm N (20° 754 mm).

N_2 aus $C_6H_5N_3$. Ber. N 21,99. Gef. N 22,1.

Hydrierung von Carbamidimidazid (Imidotriazomethan)

$$HN = C\begin{matrix}N_3\\NH_2\end{matrix}.$$

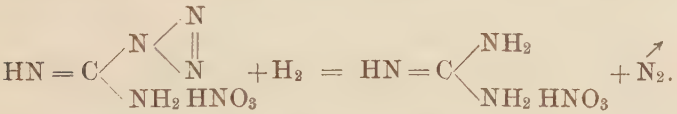
Ich stellte das Carbamidimidazid nach Angaben von J. Thiele[1]) und K. A. Hofmann[2]) dar. Als Ausgangsmaterial benutzte ich käufliches Nitroguanidin, das mittels Zink und Eisessig zu Amidoguanidin reduziert und dann nicht mit Kaliumhydrocarbonat[3]), sondern durch Einleiten von Kohlensäure aus wäßriger Lösung als unlösliches

1) A. **270**, 46 (1892). 2) A. **380**, 135 (1911).
3) A. **302**, 333 (1898).

Amidoguanidincarbonat gefällt wurde. Mit Salpetersäure erhält man dann das Nitrat, welches durch Diazotieren in das verlangte Carbamidimidazid übergeht.

Diese Verbindung wurde anfangs von J. Thiele als Diazoguanidin angesehen. Hantzsch und Vagt[1]) bewiesen dann, daß ihr die in der Überschrift gegebene Struktur zukommt.

Es waren 5 ccm einer 4%igen Palladiumchlorür-Lösung reduziert und sodann mit Kalilauge neutralisiert worden. Das Palladium fiel alsbald flockig aus. Hierzu wurde eine wäßrige Lösung von Carbamidimidazid gegeben. Nach Verlauf von 40 Minuten konnte noch keine Reaktion festgestellt werden. Nun wurde eine kolloidale neutral reagierende Palladiumlösung hinzugefügt. Sofort trat nun Reaktion ein, die sich durch Erwärmung bemerkbar machte. Die Reaktion verlief folgendermaßen:



Merkwürdigerweise war die Imidogruppe nicht reduziert worden, sonst hätte Absorption erfolgen müssen. Der frei gewordene Stickstoff wurde wie bei den anderen Aziden (vgl. S. 11) quantitativ bestimmt.

2,0374 g Sbst.: 325 ccm N (10° 744 mm).

N_2 aus CH_3N_5. Ber. N 18,91. Gef. N 18,65.

Das entstandene Guanidin identifizierte ich durch sein Goldsalz[2]). Da dieses jedoch beim Erhitzen flüchtig ist, mußte eine abgewogene Menge in Wasser gelöst und mit

1) A. **314**, 339 (1901). 2) B. **1**, 146 (1868).

Magnesiumband das gebundene Gold zu metallischem Gold reduziert werden[1]). Letzteres wurde auf dem Filter mit Salzsäure ausgewaschen, geglüht und gewogen.

0,3668 g Sbst.: 0,1808 g Au.

$CH_5N_3 . HCl . AuCl_3$. Ber. Au 49,47. Gef. Au 49,29.

2) Typus **oder** **(Diazoessigester).**

Die mit den bisherigen Mitteln angestellten Reduktionsversuche haben ganz andre Resultate ergeben als die meinigen. Sie seien hier in Kürze angeführt.

Beim Schütteln einer ätherischen Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure[2]) entsteht ein Hydrazinderivat $NH_2\,NHCH_2\,CO_2\,C_2\,H_5$, das aber äußerst unbeständig ist und leicht weiter in NH_3 und Glycinester $NH_2CH_2CO_2C_2H_5$ zerfällt. Zu derselben Hydrazinoessigsäure kamen Darapsky und Prabhakar[3]), als sie Diazoessigester in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam reduzierten. Sie erhielten als Zwischenprodukt Hydraziessigsäure $H_2NN = CHCO_2C_2H_5$. Das Hydrazinderivat bekamen außerdem beide Forscher[4]), als sie Diazoessigester in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub behandelten. Die Hydraziessigsäure, das Zwischenprodukt Darapskys und Prabha-

---

1) H. Meyer: Analyse und Konstitutionsermittelung 274. B. **2**, 295 (1869) C. r. **116**, 1524 (1892). Zt. analyt. Ch. **6**. 100 (1867).

2) Beilstein Bd. I 1492.

3) C. 1912 II 419 = B. **45**, 1654 (1912).

4) C. 1912 II 1617 = B. **45**, 2612.

kars, war schon vorher von Curtius und Jay[1]) bei der Reduktion mit Eisenvitriol und Natronlauge erhalten worden. — Meine Reduktionsversuche führten, wie schon erwähnt, zu ganz anderen Resultaten. Ich konstatierte regelmäßig eine quantitative Spaltung in N_2 und Essigester.

Die Reaktion verlief folgendermaßen:

$$N_2 CNCOOC_2H_5 + H_2 = H_3 CCOOC_2H_5 + \overset{\nearrow}{N_2}.$$

Hydrierung von Diazoessigester.

Der Diazoessigester wurde nach Angaben von Curtius[2]) aus Monochloressigsäure über Aminoessigsäureäthylester und durch Diazotierung des letzteren dargestellt.

Da der Ester schon durch Spuren Säuren, also auch durch Skitasche Palladiumlösung unter Gasentwicklung zersetzt wird, so wandte ich das Paalsche Präparat[3]) (0,05 g in 10 ccm Wasser) an und fügte vorsichtshalber noch etwas Natronlauge hinzu, als ich 4,27 g des Esters in der Wasserstoffente reduzierte. Nach kurzem Schütteln trat geringe Erwärmung ein. Abgesehen von den hierdurch verursachten unerheblichen Schwankungen zu Beginn des Versuches, die mit Hilfe eines angeschalteten Meßzylinders beobachtet werden konnten, änderte sich das Gasvolumen im ganzen nicht. Nach geraumer Zeit wurde dann das Gas anzuzünden versucht. Es brannte nicht. In die Ente wurde neuer Wasserstoff geleitet und ge-

1) B. **27**, 775 (1894); J. pr. Ch. (2) **39**, 401 (1889).

2) B. **27**, 775 (1894); J. pr. Ch. (2) **38**, 401 (1888).

3) Bei den folgenden Versuchen benutzte ich Skitasche Palladiumlösung, die mit etwas mehr als der nötigen Menge Soda oder Alkali versetzt war.

schüttelt. Wieder trat geringe Erwärmung ein. Als sich das Volumen wieder genau eingestellt hatte, wurde das Gas ebenfalls herausgelassen und durch frischen Wasserstoff ersetzt und diese Prozedur mehrmals wiederholt, bis das abgelassene Gas entflammbar war. An Stelle des herben Diazoessigester-Geruches war der angenehm erfrischende des gewöhnlichen Essigesters getreten.

Den freigewordenen Stickstoff bestimmte ich in der schon beschriebenen Apparatur (s. S. 11) quantitativ.

2,5178 g Sbst.: 545 ccm N (12° 759 mm).
$C_4H_6O_2N_2$. Ber. N 24,6. Gef. N 25,5.

Der geringe Mehrgehalt an Stickstoff erklärt sich vielleicht dadurch, daß zum Schluß etwas Wasserstoff der Verbrennung in dem Rohr entging, da der größte Teil des Kupferoxyds schon reduziert war.

Den Essigester identifizierte ich durch Verbrennung.

0,1106 g Sbst.: 0,2198 g CO_2, 0,0878 g H_2O.
$C_4H_8O_2$. Ber. C 54,51 H 9,15
Gef. C 54,20 H 8,88.

3) Typus $O\langle{}^{N}_{\|}{}^{N}$ oder O = N – N (Stickoxydul).

Über dieses Gas lagen einige Reduktionsversuche vor, die um so interessanter sind, als auch sie mit Katalysatoren angestellt waren.

Ein Gasgemisch von Wasserstoff und Stickoxydul im Verhältnis 1 : 1 war über Platinschwarz geleitet und unter Erglühen des letzteren in N_2 und H_2O zerlegt worden[1]).

1) Vgl. Handbücher der Anorg. Chemie von Dammer

Wurde weniger Wasserstoff angewandt, entstand Salpetersäure, bei überschüssigem, Ammoniak[1]). In neuerer Zeit haben nun Sabatier und Senderens[2]) nach ihrer Methode bei Gegenwart von Nickel in der Kälte Stickoxydul mit überschüssigem Wasserstoff unter Wärmeentwicklung glatt in Stickstoff und Wasser (ohne Bildung von NH_3 oder $(NH_2)_2$) verwandelt. Bei steigendem Gehalt an Stickoxydul gerät das Nickel am Anfang der Röhre ins Glühen, wobei nitrose Dämpfe entstehen, die zum Teil durch die angrenzenden sehr heißen Schichten des Nickels zu Ammoniak reduziert werden. Senderens[3]) prüfte auch die Wirksamkeit nicht metallischer Katalysatoren und fand, daß bei 300° fein gepulverte Tierkohle Stickoxydul zu N_2 reduziert. — Da das N_2O bei hoher Temperatur schon von selbst zerfällt und mit Wasserstoff ein explosives Gemisch bildet, so konnte bei den oben erwähnten Versuchen durch die hohe Temperatur schon erhebliche Umsetzung eingetreten sein. Ich stellte nun meine Versuche bei gewöhnlichen Temperaturen nach Paal-Skita an, und zwar benutzte ich Gemische von N_2O und H_2 in den Verhältnissen 1:1, 1:2 und 2:1. Die Endprodukte waren bei allen Versuchen N_2 und H_2O. Der Reaktionsverlauf war folgender:

$$N_2O + H_2 = H_2O + \overset{\nearrow}{N_2}.$$

Bd. II 1. 34. Gmelin-Kraut-Friedheim Bd. I. 1. 244 (1907). Graham-Otto Bd. I 424.

1) Gmelin-Kraut l. c. F. Kuhlmann A. **29**, 286 (1839).

2) A. Ch. Ph. (7) 348 (1896). C. r. **135**, 278. C. 1902 II 685.

3) C. r. **144**, 381. C. 1907 I 1245.

Hydrierung von Stickoxydul N_2O.

Es wurde durch Einwirkung von Natriumnitrit auf konzentrierte Hydroxylaminchlorhydratlösung erhalten[2]).

10 ccm einer wäßrigen 4%igen Palladiumchlorürlösung wurden unter Zusatz von Gummi arabicum nach Skita reduziert und die salzsaure Lösung mit Kalilauge neutralisiert. — Die Ente, in welcher diese Lösung bereitet wurde, wurde evakuiert, mit einem Gemisch von Wasserstoff und Stickoxydul (Verhältnis 1 : 1) gefüllt und nun 5 Stunden geschüttelt. — Das Gas wurde sodann nach der Bunsenschen Verpuffungsmethode untersucht. Zu diesem Zweck wurde das Gas aus der Ente in eine Eudiometerröhre übergeführt, in die oben zwei Platindrähte eingeschmolzen waren. Quecksilber diente als Sperrflüssigkeit. Als ich zwischen den Drähten elektrische Funken überschlagen ließ, trat keine Kontraktion ein. Nun wurde ein Überschuß von Wasserstoff zugeführt. Auch jetzt bewirkte der elektrische Funke keine Volumenabnahme. Es konnte demnach kein Stickoxydul mehr vorhanden sein. Um mich zu vergewissern, ob der Funke zur Zündung ausreichte, fügte ich wenig des ursprünglichen Gasgemisches hinzu. Sofort trat mit dem ersten Funkenschlag unter starker Lichterscheinung Verpuffung und darauf Kontraktion ein.

Salpetersäure, salpetrige Säure, untersalpetrige Säure etc., andrerseits auch freie stickstoffhaltige Base konnten nicht entstanden sein, da die Flüssigkeit neutral gegen Lackmus reagierte. Auch Salze von Aminbasen konnten

1) Vgl. Treadwell, Bd. II 659 (Auflage 1911).

sich nicht gebildet haben, da nach Zugabe von Alkali Wasserdampf keine basischen Anteile mitnahm.

Um zu sehen, ob bei einem Überschuß von Wasserstoff oder Stickoxydul Ammoniak, Hydrazin u. dgl., einerseits, andrerseits Salpetersäure u. dgl. entständen, wurden die beiden folgenden Versuche angestellt.

1. Versuch. Ein Gemisch von $2H_2 : 1N_2O$ wurde wie im vorigen Versuche reduziert und das Gas zu verpuffen versucht. Es gelang nicht. Erst als Luft zugelassen war, trat auch hier Kontraktion ein. Es war demnach ein Überschuß von Wasserstoff vorhanden.

Trotzdem die Flüssigkeit neutral reagierte, wurde sie nach Zugabe von Alkali mit Wasserdampf destilliert, um etwa vorhandene Ammonsalze zu ermitteln. Auch dies war vergeblich.

2. Versuch. Bei diesem Gemisch war das Verhältnis $1H_2 : 2N_2O$. Das reduzierte Gas verpuffte erst, als Wasserstoff zugefügt wurde. Auch hier reagierte die Flüssigkeit neutral. Säuren waren also nicht entstanden.

Die bei diesen Reduktionsversuchen eintretende Volumenabnahme wurde zum Schluß genauer ermittelt, indem der aus einer angeschalteten Gasbürette nachgesogene Wasserstoff gemessen wurde. Auf 150 ccm eines Gasgemisches von $1N_2O : 1H_2$ kamen dabei 76 ccm. Diese Volumenabnahme um die Hälfte entspricht also der Reaktionsgleichung:

$$\begin{aligned} N_2O + H_2 &= H_2O + N_2 \\ 1\ \text{Vol} + 1\ \text{Vol} &= 1\ \text{Vol.} \end{aligned}$$

4) Typus $\diagdown C-N=N-N\diagup$ (Diazoamidobenzol).

Wie schon erwähnt, ist der Typus von Azoverbindungen bereits untersucht worden, bei dem die Azo-Gruppe mit ihren freien Valenzen an zwei C-Atome gebunden ist. Setzt man nun statt eines C-Atoms ein N-Atom, so erhält man folgenden Typus

In diese Klasse gehört das Diazoamidobenzol. Aus einer Angabe in Beilsteins Handbuch[1]) geht hervor, daß die Reduktion sehr schwer von statten gehen muß; denn von H_2, der durch Auflösen von Natrium in Alkohol erzeugt wird, wird es kaum angegriffen. Vaubel[2]) und Goldschmidt[3]) reduzierten es dann mit Zinkstaub in alkoholisch alkalischer Lösung und erhielten Benzol, Anilin, Phenylhydrazin und Diazobenzolimid. Forster und Withers[4]) bekamen in verdünnter Schwefelsäure mit Zink dieselben Resultate. — Meine Versuche zur katalytischen Hydrierung blieben erfolglos, auch als ich den Druck auf 2 Atmosphären steigerte.

Auf Grund dieses und einiger noch folgender Ergebnisse muß ich zu der Angabe von A. Skita[5]), nach welcher sich u. a. die mehrfachen Bedingungen N : N und

---

1) Beilstein Bd. IV. 1560. 2) B. **33**, 1711 (1900).
3) B. **46**, 1529 (1913).
4) J. Chem. Soc. **103**. 266 = C. 1913 I 1673.
5) B. **45**, 1529 (1912).

C : N mit Wasserstoff absättigen lassen sollen, bemerken, daß sie in dieser allgemeinen Form nicht zutreffend ist.

Hydrierungsversuch am Diazoamidobenzol.
$C_6H_5N = N—NHC_6H_5$.

Das Diazoamidobenzol stellte ich nach den Angaben von V. Meyer[1]) aus Anilin dar.

1. Versuch. Zu 1,91 g Diazoamidobenzol, die mit Alkohol in eine Ente geschlemmt waren, wurden dreimal nacheinander je 5 ccm einer 4%igen Palladiumchlorür-Lösung, nach Skita reduziert und dann neutralisiert, hinzugefügt und mit Wasserstoff geschüttelt. Es wurden nur 45 ccm Wasserstoff absorbiert. Dann trat Stillstand ein, obgleich das Palladium, mit Allylharnstoff geprüft, sich als wirksam erwies. Diese Absorption ist zu gering zur Hydrierung der angewandten Menge Diazoamidobenzol. Im Alkohol sind aber gewisse Mengen von Sauerstoff gelöst. Um diese zu Wasser zu reduzieren, wurde der Wasserstoff verbraucht. Ein extra hierfür angestellter Versuch bestätigte diese Annahme[2]). Ein Teil der Substanz wurde unverändert zurückgewonnen und durch den Schmelzpunkt identifiziert. Der Rest der Flüssigkeit diente zur Feststellung der Wirksamkeit des Palladiums.

2. Versuch. 1,97 g ($^1/_{100}$ g Mol) Diazoamidobenzol wurde nach Versuch I aber unter 2 Atmosphären Druck geschüttelt. Zu diesem Zweck war der Wasserstoff in

1) B. **8**, 1074. (1875).

2) Vgl. auch L. Carius, A. **94**, 134. (1855). Timofejew, Zt. phys. Ch. **6**, 150 (1890). S. Fokin, Ztschr. f. analyt. Chem. **48**, 341 (1909).

einem Meßzylinder über Quecksilber aufgefangen und dieser sowie der Wasserstoff der Ente durch die entsprechende Quecksilbersäule auf die Hälfte zusammengedrückt. Von der Dichtigkeit der Apparatur überzeugte ich mich dadurch, daß ich sie eine zeitlang in einen Eimer unter Wasser setzte und feststellte, daß keine Wasserstoffbläschen entwichen. Trotz der Steigerung des Druckes war nach 8stündigem Schütteln kein Wasserstoff aufgenommen. Nur ganz schwacher Ammoniakgeruch konnte wahrgenommen werden. Die Substanz wurde auch hier unverändert zurückgewonnen.

II. Stickstoffdioxyd und Stickoxyd.

Bei beiden Verbindungen lagen schon verschiedene Reduktionsversuche vor, die zum Teil auch in Gegenwart von Katalysatoren angestellt waren.

Kuhlmann[1]) hatte das Stickstoffdioxyd mit überschüssigem Wasserstoff über Platin geleitet. Unter Erglühen desselben entstand Wasser und Ammoniak. Nach Sabatier und Senderens[2]) kann Platin auch durch Nickel oder Kupfer ersetzt werden. Bei Zunahme an NO_2 traten Ammoniumnitrat oder -nitrit-Dämpfe auf.

In meinen Versuchen, die wegen der Zersetzung des Stickstoffdioxyds durch Wasser in Eisessiglösung und mit feinverteiltem Platin vorgenommen wurden, blieb eine Temperaturerhöhung, die das Reaktionsbild verschleiern konnte, aus dem Spiel. Erhalten wurde Stickstoff, Ammoniak und Wasser.

1) A. **29**, 272 (1839). 2) Compt. rend. **135**, 278 (1902).

Dieselben Reduktionsversuche wie mit Stickstoffdioxyd sind mit Stickoxyd und Platinschwamm als Katalysator von Faraday[1]), F. Kuhlmann[2]) und Jouve[3]) angestellt worden. Sie erhielten ebenfalls Ammoniak und Wasser[4]).

Jouve will bei Temperaturen von 100—120° auch in geringer Menge Hydroxylamin bekommen haben. Cooke[5]) erhielt je nach den Mengen Mischung von Stickoxyd und Wasserstoff als Endprodukte Ammoniak, Hydroxylamin und Stickoxydul. Mit Nickel oder Kupfer als Katalysator stellten Sabatier und Senderens[6]) und Neogie und Adhicary[7]) Ammoniak und Stickstoff fest. Nach Waldie[8]) ist Wasserstoff allein selbst bei höherer Temperatur nicht fähig Stickstoff zu reduzieren. Zinnchlorür liefert nach Divers und Haga[9]), Dummreicher[10]) und Chesneau[11]) Hydroxylamin und Ammoniak; in alkalischer Lösung auch Hyponitrite. Reichliche Mengen Hydroxylamin entstehen auch, wenn Stickoxyd durch ein kochendes Gemenge von Zinn und Salzsäure[12]) geleitet wird. Chrom-

---

1) Pogg. Ann. **33**, 149 (1834).

2) A. **29**, 286 (1839).

3) Compt. rend. **128**, 435 (1899).

4) Wasserstoff, der vorher von Palladiumschwamm absorbiert war, wirkte nach Sabatier und Senderens erst bei 200° auf Stickoxyd ein. C. r. **114**, 1429 (1892) = J. 1892, 586.

5) C. 1888. 1327.

6) C. r. **135**, 278 (1902). C. 1902 II 685.

7) C. 1911 I 463. 8) Phil. Mag. **13**, 89.

9) J. Chem. Soc. **47**, 623 (1899).

10) W. Ak. B. **82**, 560 (1880).

11) C. R. **129**, 100 (1899).

12) Ludwig und Hein B. **2**, 671 (1869), Divers und Haga J. Chem. Soc. **47**, 623 (1885).

salze reduzieren nach Chesneau und Kohlschütter[1]) in neutraler Lösung zu Ammoniak, in saurer zu Hydroxylamin. Jodwasserstoff[2]) gibt ebenfalls Ammoniak, Mit weniger energischen Reduktionsmitteln ist auch Stickoxydul erhalten worden. Alkalisulfide[3]) geben bei Gegenwart von Wasser N_2O und $(NH_4)_2S$. Schwefeldioxyd[4] unter denselben Bedingungen ebenfalls N_2O. Nach Kuhlmann[5]) entsteht dagegen Stickstoff. Nur sehr schwer bleibt die Reaktion bei Stickoxydul stehen. Alkalische Pyrogallösung[6]) schließt sich diesem an. Phosphorwasserstoff liefert außerdem noch N_2[7]). — Meine Versuche ergaben in saurer Lösung keine Reduktion, in alkalischer Stickstoff und Ammoniak.

Hydrierung von Stickstoffdioxyd $(NO_2)_2$.

Das Stickstoffdioxyd zersetzt sich in Wasser leicht zu Salpetersäure und salpetriger Säure. Daher konnte ich das Paal-Skitasche Verfahren nicht anwenden, sondern mußte die Willstättersche Methode benutzen. Außer der Unzersetzlichkeit des Stickstoffdioxyds in Eisessig hat dieses Lösungsmittel noch den Vorteil, daß es bis zu 9% davon aufnimmt. Als Katalysator wandte ich Platinschwarz an, das ich nach den Loew-Willstätterschen Angaben[8]) dargestellt hatte.

Zu einer gekühlten gewogenen Menge Eisessig wurde

1) B. **37**, 3093 (1904). 2) J. Chem. Soc. (2) **5**, 166 (1867).
3) A. Ch. Ph. (3) **21**, 180 (1847).
4) Lunge B. **14**, 2196 (1881).
5) Dingl. pol. J. **211**, 24 (1874), C. 1864, 94.
6) Oppenheimer B **36**, 1744 (1903).
7) J. Chem. Soc. (2) **5**, 166 (1867).
8) B. **45**, 1472 (1912).

flüssiges Stickstoffperoxyd gegeben, schnell umgeschwenkt und das Gemisch wieder gewogen. Die Gewichtszunahme ergab die angewandte Menge N_2O_4. Die Lösung wurde in eine evakuierte Ente gesogen und nach Zugabe von Platinschwarz im Wasserstoffstrom geschüttelt. Es fand beträchtliche Absorption statt, die nach einiger Zeit jedoch zum Stillstand kam, trotzdem der Eisessig noch gefärbt war. Das Gas in der Ente wurde durch zwei Waschflaschen mit Eisessig, sodann durch ein Rohr über glühendes Kupferoxyd geleitet (über die genaueren Angaben dieser Apparatur siehe S. 11) und das zurückbleibende Gas über Kalilauge aufgefangen. Es konnte sich nur um Stickstoff handeln. In die Ente wurde neuer Wasserstoff geleitet und geschüttelt. Nach Beendigung der Reaktion filtrierte ich vom Platin ab und dampfte die essigsaure Lösung im Vakuum ein. Es blieb wenig weißes Salz zurück, das Fehlingsche Lösung nicht reduzierte und nach Zugabe von Alkalilauge nach Ammoniak roch.

Um die entstandenen Produkte näher charakterisieren zu können, wurde nun mehr Stickstoffperoxyd reduziert und zwar derart, daß ein mäßiger Wasserstoffstrom, von einem Kippschen Apparat kommend, dauernd durch die Ente ging. Das am anderen Ende austretende Gas, aus Wasserstoff, Stickstoff und wenig Stickstoffdioxyd bestehend, wurde wegen der Schädlichkeit des letzteren abgeleitet. Nach Abfiltrieren von Platin dampfte ich die Lösung im Vakuum ein. Als zu dem im Wasser gelösten Salz Platinchlorid hinzugegeben wurde, kristallisierten reichlich mikroskopische gelbe Oktaeder aus. Wie die Analyse zeigte, hatte sich Ammoniak gebildet.

0,0884 g Sbst.: 0,0386 g Pt.

$(NH_3\,HC)_2\,PtCl_4$. Ber. Pt 43,96. Gef. Pt 43,67.

Hydrierung von Stickoxyd NO.

Ich stellte das Gas durch Auflösen von metallischem Kupfer in Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 dar[1]) und ließ es zur Reinigung von kalter Ferrosulfat-Lösung absorbieren, aus der ich es dann durch Erhitzen wieder in Freiheit setzte. Ich mußte hier die kaum bekannte Tatsache feststellen, daß das so gereinigte Stickoxyd sich nicht völlig wieder von Ferrosulfatlösung absorbieren ließ[2]). Bei meinem Versuche machte das nicht absorbierte Gas 1% aus, womit bei dem quantitativen Versuch gerechnet wurde.

1. Versuch. 5 ccm einer 4%igen Palladiumchlorür-Lösung wurden mit Gummi arabicum als Schutzkolloid versetzt im Wasserstoffstrom zu einer kolloidalen salzsauren Palladiumlösung reduziert. Die Ente wurde dann evakuiert und ein Gasgemisch von $2NO:3H_2$ hineingesogen. Trotz vierstündigen Schüttelns trat keine Reaktion ein. Zur Prüfung des Palladiums auf seine Wirksamkeit wurde die Ente wiederum evakuiert, Wasserstoff und Allylharnstoff zugegeben. Erst nach $^3/_4$ stündigem Schütteln trat lebhafte Wasserstoff-Aufnahme ein.

2. Versuch. 5 ccm einer kolloidalen Palladiumlösung, wie im Versuch 1 dargestellt, wurden mit Kalilauge schwach alkalisch gemacht und mit dem oben angegebenem Gasgemisch geschüttelt. In einer Stunde strömten 100 ccm Gasgemisch in die Ente nach. Dann trat Stillstand ein. Die Flüssigkeit, die stark nach Ammoniak roch, wurde

1) Millon C. r. **14**, 904 (1842). Carius **94**, 138 (1855). Kämmerer B. **18**, 3064 (1885).

2) Gmelin-Kraut. I. 1. 260.

mit Wasserdampf destilliert und die freie Base in wäßriger Salzsäure aufgefangen. Eine Prüfung des einen Teiles des Destillates auf Hydrazin oder Hydroxylamin mit Fehlingscher Lösung ergab keine Reduktion. Aus einem andern Teil kristallisierte auf Zusatz von Platinchlorid ein schwer lösliches Platinsalz aus. Unter dem Mikroskop und durch Analyse erwies es sich als das Ammoniumsalz der Platinchlorwasserstoffsäure.

0,1038 g Sbst.: 0,0455 g Pt.

$(NH_3 . HCl)_2 PtCl_4$. Ber. Pt 43,96. Gef. Pt 43,82.

Um zu sehen, ob die Reduktion quantitativ zu Ammoniak verlief, wurde eine bestimmte Menge Gasgemisch in die Ente eingesogen und so lange Wasserstoff nachgelassen, bis keine Absorption mehr eintrat. Das entstandene Ammoniak wurde mit Wasserdampf destilliert, in $^1/_{10}$n-Salzsäure aufgefangen und die freie Säure zurücktitriert. Bei diesem Versuch zeigte sich, daß die gebildete Menge an Ammoniak bei weitem nicht einer quantitativen Umsetzung entsprach. In Versuchen, die verschiedentlich und zufällig auch in größeren und kleineren Enten vorgenommen wurden, beobachtete ich, daß in letzteren die Reduktion viel langsamer verlief als in ersteren. Hieraus mußte der Schluß gezogen werden, daß die Verzögerung durch die Verdünnung eines indifferenten Gases zustande kam. Als solches kam in erster Linie Stickstoff in Betracht. Es wurde nun ein quantitativer Versuch angestellt, durch den bestimmt werden sollte, wie viel Prozent Stickoxyd sich zu Ammoniak und wie viel zu Stickstoff umsetzt. War die Summe der beiden erhaltenen Zahlen 100, so war der Verlauf quantitativ bestimmt.

Um jegliche Luft auszuschalten, wurde die Ente mit

destilliertem Wasser gefüllt; durch Messen des durch Eintritt von Stickoxyd verdrängten Wassers konnte genau bestimmt werden, wie viel Stickoxyd zur Umsetzung kam. Das übrige Wasser wurde aus der schräg gestellten Ente durch Wasserstoff verdrängt, sodann das Gasgemisch stark abgekühlt, damit eine schwach alkalische kolloidale Palladiumlösung eingesogen werden konnte, und nun kurze Zeit bei geschlossener Ente geschüttelt, bis ein Unterdruck in der Ente entstanden war. Dann erst ließ ich Wasserstoff nachsaugen. Nach Beendigung der Reaktion untersuchte ich das Gemisch gasanalytisch. Hierzu benutzte ich den S. 11 beschriebenen Apparat. Das Gas durchströmte mehrere Waschflaschen, von denen zwei mit verdünnter Salzsäure zur Absorption des Ammoniaks beschickt waren, während eine dritte mit verdünnter Ferrosulfatlösung dazu diente, um eventuell unverändertes Stickoxydul durch Braunfärbung derselben anzuzeigen. Der entstandene Stickstoff wurde im Azotometer über wäßrige Kalilauge (1 : 1) aufgefangen.

Um Ammoniak quantitativ zu bestimmen, wurden sämtliche Waschwässer samt der kolloidalen Palladiumlösung mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das übergegangene Ammoniak bestimmte ich durch Rücktitration der vorgelegten 40 ccm $^1/_{10}$n-Salzsäure.

Angewandt 80 ccm NO (19°, 749 mm). Erhalten an Stickstoff 33,5 ccm (19°, 749 mm) . . . . . 82,64% NO wurden in N_2 verwandelt. Das Destilllat wurde auf 250 ccm aufgefüllt, von denen 10 ccm 1,3 ccm $^1/_{10}$n-NaOH zur Neutralisation brauchten, = 0,01275 g NH_3

in Summa 15,73% NO in NH_3 verwandelt

98,37%.

III. Hydroxylamin.

Im Laufe meiner Arbeit gelang es mir niemals, Hydroxylamin zu isolieren. Ich prüfte daher sein Verhalten zu diesem neuen Reduktionsverfahren und stellte fest, daß das Hydroxylaminchlorhydrat beim Schütteln in Wasserstoff mit wäßriger kolloidaler Palladiumlösung beständig ist. Gab ich ein wenig Alkali hinzu, so zerfiel es sehr schnell in Ammoniak und Wasser.

Interessant ist es zu erfahren, daß V. Meyer[1]) schon ähnliche Versuche mit Platinschwarz angestellt hatte. Er beobachtete, daß auf dem Wasserbade erhitzte, wäßrige Hydroxylaminchlorhydrat-Lösungen, in denen fein verteiltes Platin suspendiert ist, beim Einleiten von Wasserstoff nicht verändert werden, daß jedoch relativ rasch eine quantitative Reduktion zu Salmiak stattfindet, wenn man an Stelle von Platin Platinchlorid anwendet. C. Paal[2]) bemerkt hierzu, daß das Platin in letzterem Falle kolloidal gelöst, also viel wirksamer gewesen wäre.

Interessant sind ferner die Untersuchungen über die Beeinflussung der Zersetzung des Hydroxylamins in Gegenwart von Alkali bei Zugabe von Platin als Katalysator. Hydroxylamin zersetzt sich nach Berthelot[3]) in der Hauptsache nach der Gleichung

$$3NH_2OH = NH_3 + N_2 + 3H_2O \qquad (1)$$

und nur zum geringen Teil nach der Gleichung

$$4NH_2OH = 2NH_3 + N_2O + 3H_2O \qquad (2)$$

1) B. **8**, 219. Fußnote (1875).
2) B. **40**, 2215 (1907).
3) C. r. **83**, 473 (1876). **110**, 830 (1890).

Nach Tanatar[1]) kehren sich die Verhältnisse durch Zusatz kleiner Mengen Platinschwarz so um, daß nun Gleichung (2) die Hauptzersetzung angibt. — Nach Loew[2]) beschleunigt Platin die Zersetzung in Stickstoff, Ammoniak und Wasser.

Nach Angaben von G. Bredig und K. Ikeda[3]) soll Hydroxylamin auch als Katalysatorengift wirken. Bei meinen Versuchen konnte ich dies nicht bemerken.

Hydrierung von Hydroxylamin $NH_2 . OH$.

1. Versuch. 0,86 g Hydroxylaminchlorhydrat wurden in Wasser gelöst, mit einer kolloidalen Skitaschen Palladiumlösung versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 5 Stunden war noch keine Reaktion eingetreten. Mit einem Teil der Flüssigkeit wurde durch Fehlingsche Lösung die Anwesenheit des Hydroxylamins nachgewiesen, mit dem andern die Wirksamkeit des Palladiums durch Allylharnstoff.

2. Versuch. Als ich statt der salzsauren kolloidalen Palladiumlösung eine schwach alkalisch reagierende nahm, trat momentan Absorption ein. Die Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat nahm 360 ccm Wasserstoff auf, 1 Mol Wasserstoff pro 1 Mol Hydroxylamin. Die Reduktion verlief ziemlich rasch; sie betrug in 5 Minuten 50 ccm. Um die freie Base zu isolieren, wurde eine Waschflasche mit Salzsäure vor die Ente geschaltet, dann evakuiert und schließlich im Dampfbad erwärmt, um die ganze

1) Zt. phys. Ch. **40**, 475. **41**, 373 (1902).
2) B. **20**, 144 (1887).
3) Zt. phys. Ch. **37**, 43 (1901).

Base in die Salzsäure überzutreiben. Die salzsaure Lösung wurde dann im Vakuum eingedampft und ein Teil des zurückbleibenden weißen Salzes auf Hydroxylamin mit Fehlingscher Lösung geprüft. Sie wurde nicht reduziert — ein zweiter Beweis, daß alles Hydroxylamin zu Ammoniak reduziert war. Ein anderer Teil wurde mit salzsaurer Platinchlorid-Lösung versetzt und durch Analyse nachgewiesen, daß der Niederschlag aus Platinsalmiak bestand.

0,1066 g Sbst.: Pt 0,0466.
$(NH_3 . HCl)_2 PtCl_4$. Ber. Pt 43,96. Gef. Pt 43,72.

IV. Verbindungen mit der dreifachen Stickstoff-Kohlenstoffverbindung C ≡ N.

Während meiner Hydrierungsversuche von Cyankalium und Ferrocyanwasserstoffsäure wurde ein Patent von J. D. Riedel[1]), Aktiengesellschaft Berlin-Britz, veröffentlicht, das mich zwang meine angestellten Versuche abzubrechen. In diesem wird nämlich ein Verfahren zur Darstellung von Monomethylamin beschrieben durch Reduktion von Blausäure bezw. Cyaniden oder Ferrocyanwasserstoffsäure bezw. Ferrocyaniden in salzsaurer Lösung nach Paal-Skita. Die Hydrierbarkeit der Ferrocyanwasserstoffsäure konnte ich bestätigen. Blausäure oder Cyankalium zu hydrieren, war mir bis dahin noch nicht geglückt.

1) D. R.-P. Nr. 264528 = C. 1913 II 1349.

1) *Hydrierung von Cyankalium. KCN.*

1. Versuch. 5 ccm einer 4%igen Palladiumchlorürlösung wurden unter Zugabe von Gummi arabicum als Schutzkolloid nach Skita reduziert, mit Kalilauge neutralisiert und 1 g in Wasser gelöstes Cyankalium (Kahlbaumsches Präparat) hinzugefügt. Es wurde keine Absorption bemerkt. Nach einiger Zeit schied sich das Palladium flockig aus.

2. Versuch. 10 ccm einer 4%igen Palladiumchlorürlösung, wie oben reduziert und neutralisiert, wurden mit 9,75 g Cyankalium, die in Wasser gelöst waren, versetzt und in Wasserstoff geschüttelt. Nach 2 Stunden konnte weder Volumenabnahme in dem an die Ente geschalteten Gasometer bemerkt werden, noch Geruch nach stickstoffhaltigen Basen. Das Palladium erwies sich, mit Allylharnstoff auf seine Wirksamkeit geprüft, als vergiftet.

3. Versuch. Zu einer ebensolchen neutralen kolloidalen Palladiumlösung (aus 10 ccm einer 4%igen Palladiumchlorür-Lösung) wurde 6,5 g ($^1/_{10}$ Mol) in Wasser gelöstes Cyankalium zugefügt. Es trat keine Absorption ein. Jetzt wurden 2 ccm verdünnte Salzsäure zugefügt. Sie bewirken ebenfalls keine Reduktion. Das Palladium schien vergiftet zu sein. Daher wurde neue Palladiumchlorür-Lösung zugegeben, die aber nicht reduziert wurde. Eine Prüfung des vorhandenen Palladiums auf seine Wirksamkeit zeigte, daß es vergiftet war. Selbst in dem Schlauch zwischen Ente und Gasometer hatte die Blausäure sich festgesetzt. Als nämlich eine andere Substanz, die sonst kräftig absorbiert, später reduziert werden sollte, trat keine Wasserstoffaufnahme ein.

Die Versuche brach ich hiermit ab, weil es inzwischen der genannten Firma J. D. Riedel, Aktiengesellschaft Berlin-Britz, gelungen war, in sehr großer Verdünnung Blausäure zu Methylamin zu reduzieren.

2) *Hydrierung von Ferrocyanwasserstoffsäure* $H_4Fe(CN)_6$.

Es wurde nach der Patentangabe von J. D. Riedel Aktiengesellschaft Berlin-Britz, verfahren. Es trat Absorption ein. Durch den Geruch gab sich Methylamin zu erkennen. Weiter wurde dieser Hydrierung keine Aufmerksamkeit geschenkt.

3) *Hydrierung von Dicyan* $(CN)_2$.

Meine Hydrierungsversuche von Dicyan verliefen nicht den Erwartungen entsprechend zu Methylamin, Äthylendiamin oder Ammoniak und Kohlenwasserstoff. Ich konnte nur eine durch den Katalysator beschleunigte hydrolytische Spaltung in Ammoniak und Ameisensäure feststellen, auch in schwach salzsaurer Lösung, in welcher Dicyan besonders beständig gegen Hydrolyse sein soll.

1. Versuch. Dicyan und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 4 wurden in eine evakuierte Ente eingesogen, in der sich Skitasche Palladiumlösung befand. Die beim Schütteln zu Anfang eintretende starke Absorption beruhte auf der Löslichkeit des Dicyans in Wasser. Als die Lösung gesättigt war, schritt die Aufnahme nur langsam fort. Nach 2 Stunden trat Stillstand ein. Es wurden neue 5 ccm Skitascher Palladiumlösung zugegeben. Die nur geringe Volumenabnahme mußte auf die Sättigung des Wassers

mit Dicyan zurückgeführt werden. Am nächsten Tage hatte sich das Palladium ausgeschieden. Einen Teil der Flüssigkeit prüfte ich auf die Wirksamkeit des Palladiums mit Allylharnstoff. Die Hydrierung erfolgte nur langsam. Zu dem andern fügte ich etwas verdünnte Salzsäure und trieb das Dicyan mit Wasserdampf heraus. Darauf setzte ich Kalilauge hinzu und destillierte mit Wasserdampf weiter. Nach Ansäuern mit Salzsäure und Zugabe von Platinchlorid schied das basische Destillat gelbe Oktaeder aus. Der Analyse zufolge bestanden die Kristalle aus Ammoniumchloroplatinat.

0,1806 g Sbst.: Pt 0,0788 g.

$(NH_3 HCl)_2 PtCl_4$. Ber. Pt 43,96. Gef. Pt 43,64.

2. Versuch. Diesen Versuch führte ich mit Paalschem Präparat (0,1 in 20 ccm Wasser) in neutraler Lösung aus. Beim Schütteln des oben angegebenen Gemisches sättigte ich die Lösung zuerst wieder unter Verringerung des Gasvolumens mit Dicyan. Dann schritt die Aufnahme langsam weiter. Nach Stillstand gab ich neue Palladiumlösung (0,1 g Paalschen Präparates in 5 ccm Wasser) hinzu. Sie sättigte sich nur mit Dicyan. Am nächsten Tage filtrierte ich von inzwischen ausgeschiedenem Palladium ab und dampfte die neutral reagierende Lösung im Vakuum zur Trockne. Den Rückstand nahm ich in Alkohol auf, worin er sich nur teilweise löste. Die filtrierte bräunliche alkoholische Lösung dampfte ich zur Trockne und nahm den Rückstand in Wasser auf. Von braunen unlöslichen Flocken, die wahrscheinlich aus Azulmsäure bestanden, filtrierte ich ab und prüfte das Filtrat auf Ameisensäure.

Zu diesem Zwecke versetzte ich einen Teil desselben mit wenig Quecksilberchlorid. Es schied sich ein Nieder-

schlag ab, welcher nicht aus Calomel bestehen konnte; denn als ich ihn nach dem Abfiltrieren mit Ammoniak versetzte, wurde er nicht schwarz. Es mußte sich ein andres unlösliches Quecksilbersalz gebildet haben. Erst neue Zugabe von Quecksilberchlorid zum Filtrat bewirkte beim Erhitzen Fällung von Calomel. Es war also Ameisensäure vorhanden. Um ganz sicher zu sein, prüfte ich einen andern Teil der ursprünglichen Lösung auf sein Verhalten gegen Silbernitrat. Es schied sich beim Erwärmen Silber aus.

Oxalsäure war nicht vorhanden. Es entstand mit Calciumchlorid in essigsaurer Lösung kein Niederschlag.

200 ccm Gas aus der Ente prüfte ich auf Kohlenwasserstoffe. In einer Hempelschen Gasbürette verseifte ich zu diesem Zweck zuerst etwa noch vorhandenes Dicyan mit Kalilauge 1 : 1. Den Wasserstoff absorbierte ich nach dem Paalschen Verfahren [1]) durch Schütteln mittels Pikrinsäure in Gegenwart kolloidaler Palladiumlösung. Es wurde alles Gas absorbiert. Kohlenwasserstoffe waren also nicht vorhanden.

V. Verbindungen mit der doppelten Stickstoff-kohlenstoffbindung.

1) Isocyanide.

Eine sehr reaktionsfähige Körperklasse bilden die Isonitrile. Nach der Gautier-Nefschen Formel besitzen sie ein zweiwertiges Kohlenstoffatom, das mit dem Stickstoff doppelt verbunden ist. Ihre Reduktion mit nascie-

1) B. **43**, 243 (1910).

rendem Wasserstoff[1]) gibt sekundäre Amine. Nach Sabatier und Mailhe[2]) entstehen aus aliphatischen Isonitrilen im Wasserstoffstrom in Gegenwart von Nickel bei 180° teerige Nebenprodukte und infolge Umlagerung durch die Wärme Nitrile, welche ihrerseits RCH_2NH_2 und $(RCH_2)_2NH$ unter gleichzeitiger Abspaltung von Ammoniak bilden. Nur ein Teil des Isonitrils wird in Übereinstimmung mit der Gautierschen Formel zum Amin $RNHCH_3$ reduziert.

Am eingehendsten untersuchte ich das Phenylisocyanid. Da es glatt 2 Atome Chlor, Brom etc. anlagert, versuchte ich, ob auch durch Schütteln in Wasserstoff dieser sich mit dem Isonitril verbindet. Absorption trat jedoch erst ein bei Gegenwart von kolloidalem Palladium und zwar quantitativ zu Monomethylanilin. Als Zwischenprodukt konnte ich ein gelbes Öl isolieren, das aus einer monomolekularen Schiffschen Base bestand. Beim Äthylisocyanid stellte ich ebenfalls Wasserstoff-Absorption fest. Beim Bornylisocyanid stieß ich dagegen auf große Schwierigkeiten, die auf der von Forster[3]) beobachteten Unbeständigkeit beruhten; durch die abgespaltene Blausäure wurde der Katalysator vergiftet. Das d-Bornylisocyanid, das ich neu darstellte, war genau so unbeständig, wie das Gemisch.

Meine Untersuchungen ergaben also:

Sind Isonitrile beständig, dann kann die Reduktion nach dem Paal-Skitaschen Verfahren zu

1) Meyer-Jacobson Bd. I. 422.

2) C. 1907 II **135**, 1061. C. r. d. l. Acad. des sciences 144. 955. Bull. Soc. Chim. de France (4) **1**, 612.

3) Chem. Soc. **85**, 1193. C. 1904 II 1125.

dem entsprechenden methylierten Amin glatt von statten gehen, im andern Falle tritt nach kurzer Reduktion Vergiftung des Katalysators ein.

Hydrierung von Äthylisocyanid $C_2H_5N = C$.

Ich stellte das Äthylisocyanid nach der Gautierschen Methode aus Jodäthyl und Silbercyanid und Destillieren der entstandenen Doppelverbindung $C_2H_5NC.AgCN$ mit Cyankaliumlösung dar[1]).

2 g Äthylisocyanid wurden mit 5 ccm einer 4%igen kolloidalen, schwach alkalischen Palladiumlösung geschüttelt. Es trat Absorption ein, die aber nach kurzer Zeit zum Stillstand kam und erst fortschritt, als von den Gasen in der Ente (Äthylisocyanid und seine Reduktionsprodukte üben starken Dampfdruck aus) ein Teil durch frischen Wasserstoff ersetzt wurde. Eine Wiederholung des Versuches unterließ ich wegen der Belästigung durch die äußerst übel riechenden Dämpfe.

Hydrierung von Phenylisocyanid $C_6H_5N = C$.

Phenylisocyanid wurde von mir nach der Hofmannschen Methode aus Anilin und Chloroform bei Gegenwart von Alkali dargestellt[2]). Den Alkohol ließ ich fort, da er nach Biddle die Ausbeute verringert. Er schreibt hierüber[3]): »Die Hofmannsche Reaktion ist, wie Nef[4]) klargelegt hat, auf eine Dissoziation des Chloroforms in Dichlormethylen

$$CHCl_3 \rightarrow CCl_2 + HCl$$

zurückzuführen. Das intermediär gebildete Methylenderivat

1) C. 1868. 196. C. 1869. 199. 2) A. **270**, 274 (1892).
3) A. **310**, 6 (1900). 4) A. **298**, 368 (1897).

hat dann natürlich die Wahl, sich mit dem vorhandenen primären Amin oder mit dem im Überschuß vorhandenen Alkohol zu vereinigen; in letzterem Falle wird Kohlenoxyd bezw. Orthoameisenäther entstehen. Dies erklärt nun in der Tat die geringe Ausbeute an Isonitrilen, welche man bei der Hofmannschen Reaktion erhält«.

Da nach Nef in den Isonitrilen ein zweiwertiges Kohlenstoffatom vorhanden ist, und dieses infolgedessen sehr reaktionsfähig sein muß, wurden 1,08 g Phenylisocyanid in wäßriger Lösung zwei Stunden mit Wasserstoff geschüttelt. Es trat keine Absorption ein. Darauf wurden 5 ccm einer 4%igen Palladiumchlorürlösung nach Skita in Gegenwart von Gummi arabicum als Schutzkolloid reduziert, schwach alkalisch gemacht und diese kolloidale Lösung in die Ente gegeben. Jetzt trat Absorption ein. Es wurden in 25 Minuten 12 ccm und über Nacht 545 ccm aufgenommen. Dann trat Stillstand ein.

Der Isonitril- hatte dem typischen Anilinbasen-Geruch Platz gemacht. Die freie Base wurde mit Wasserdampf destilliert, in Salzsäure aufgefangen und in Methylbenzoylanilin übergeführt. Es schied sich ein Öl aus, das bei längerem Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure zu Kristallen erstarrte [1]). Der Schmelzpunkt 59° wurde übereinstimmend mit der Literaturangabe konstatiert.

Um den Verlauf der Reaktion zu studieren, wurde eine andre Portion Phenylisocyanid unter denselben Bedingungen halb reduziert, d. h. die für 1 Mol Wasserstoff berechnete Menge zugeführt und dann die Reaktion unterbrochen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther von Wasser getrennt, im evakuierten Exsikkator letzterer ver-

1) B. **10**, 329 (1877).

dampft und das zurückbleibende gelbe Öl im Vakuum destilliert. Sdp. 20 = 66—70°. Es zeigte sich hierbei, daß nur noch Spuren von Isonitril, nach dem Geruch zu urteilen, vorhanden sein konnten; wäre die eine Hälfte erst vollständig zu Methylanilin hydriert worden, die andre als unverändertes Isonitril zurückgeblieben, so hätte das Destillat sofort durch Polymerisation des letzteren blau werden müssen. Es war also höchst wahrscheinlich die Substanz $C_6H_5 . N = CH_2$ vom Typus der Schiffschen Base entstanden. Es fragte sich noch, ob die unbekannte monomolekulare oder die bekannte trimolekulare Verbindung vorlag. Zu diesem Zweck machte ich eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung. Benzol (von Kahlbaum für Molekulargewichtsbestimmung) wurde als Lösungsmittel angewandt.

0,2434 g Sbst. in 18,4192 g Benzol (C = 51,2 nach Paternò): 0,638° Depression.

$C_6H_5N : CH_2$. Ber. M 105,06. Gef. M 104,31.

Bornylisocyanid.

Das Ausgangsmaterial war Campher, der in Campheroxim übergeführt wurde[1]). Dieses reduzierte ich mit Alkohol und Natrium zu Bornylamin nach dem Verfahren, welches Wallach und Virck[2]) beim Fenchonoxim anwandten.

Gereinigt wurde das Bornylamin von mir auf folgende Weise. Von dem erhaltenen Reduktionsprodukt wurde

1) Eine Arbeitsvorschrift fand ich in der Dissertation von Sogomonoff, Gött. 1909, S. 39.

2) Virck, Dissertation Gött. 1908, S. 8.

zuerst mit Wasserdampf der Alkohol abdestilliert. Sobald dieser in die Vorlage übergegangen war, setzte sich festes Amin im Rohr des Liebigschen Kühlers an. Um Verstopfung zu vermeiden, wurde das Kühlwasser nun abgestellt und Kühlung erst in der Vorlage bewirkt, die zu diesem Zweck von oben mit Wasser bespült wurde, das aus einem untergestellten Trichter abfloß. Durch Zusatz von Salzsäure zum Destillat wurde das Bornylamin in Lösung gebracht und durch Ausschütteln mit Äther von etwa vorhandenen nicht basischen Anteilen befreit. Nachdem die Lösung alkalisch gemacht worden war, wurde das Amin mit Äther ausgezogen, mit Kali causticum getrocknet und der Äther abdestilliert.

Das so gereinigte Bornylamin, ein Gemisch aus der d- und l-Modifikation, führte ich nun nach der Hofmannschen Methode, jedoch nach Biddle[1]) ohne Alkohol, folgendermaßen in Bornylisocyanid über, wobei die von Forster[2]) angegebenen Mengenverhältnisse eingehalten wurden.

In einem Rundkolben, auf dem sich ein Rückflußkühler mit Quecksilberverschluß befand, wurden 30 g Bornylamin in 60 g Chloroform gelöst, und allmählich unter Schütteln und Kühlung bei zu heftiger Reaktion 50 g Kali causticum pulverisiert hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde dann sich selbst 1 Stunde überlassen, für kurze Zeit in heißes Wasser von 60° gesetzt und noch 2 Stunden stehen gelassen. Nun fügte ich circa 250 ccm Wasser hinzu, die das ausgeschiedene Kaliumchlorid lösten, und ätherte das entstandene Isocyanid aus. Da auch un-

1) l. c.

2) J. Chem. Soc. **85**, 1193 = C. 1904 II 1125.

verändertes Amin vom Äther aufgenommen wird, schüttelte ich die ätherische Lösung mit einer Mischung von 10 g Salzsäure (spez. Gew. 1,15) mit 300 ccm Wasser durch; dies geschieht am besten, indem man zuerst $^3/_4$ der verdünnten Salzsäure und dann den Rest nimmt.

Als ich das d-Bornylisocyanid darstellte, schied sich hierbei eine weiße Substanz aus, welche unlöslich in Wasser und Ligroin, spurenweise löslich in Äther, schwer löslich in Benzol und kaltem, leicht löslich in heißem Chloroform und in Alkohol war. Aus Alkohol kam sie flockig, aus Chloroform in feinen Nädelchen heraus. Der Schmelzpunkt lag über 250°. Es war demnach kein Bornylamin, sondern wahrscheinlich eine polymere Verbindung, wie solche Guillemard aus Äthyl- und Phenylkarbylamin erhielt. Beim Erhitzen im Röhrchen über freier Flamme ging diese Verbindung in Gas und eine gelbliche Flüssigkeit über. Sie zeigte folgende Drehungsvermögen:

0,5 g Sbst. mit abs. Alkohol auf 10 ccm gebracht:

$$\alpha_D = +1°32',$$

$$\text{demnach } [\alpha]_D = +30{,}66°.$$

0,1027 g Sbst.: 13,6 ccm N (17°, 753 mm).

$(C_{10}H_{17}NC)_x$. Ber. N 8,58. Gef. N 8,23.

Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbrennung lieferte noch keine einwandfreien Resultate. Wie Nef schon feststellte, sind Isonitrile außerordentlich schwer und oft nicht mit den gewöhnlichen Mitteln zu verbrennen.

Die ätherische Lösung wurde nun mit Kali causticum getrocknet, dessen Stangen sich hierbei mit Kaliumchlorid bedeckten, das aus dem nicht umgesetzten Chloroform entstand. Die Lösung wurde daher nach einiger Zeit filtriert und mit neuem Kali causticum versetzt. Am nächsten

Tage wurde der Äther abdestilliert, die zurückbleibende harzige Masse im Vakuum destilliert und aus Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 32% des Bornylamins.

In gleicher Weise stellte ich das d-Bornylisocyanid aus d-Bornylamin dar, das ich nach den Angaben von Forster durch häufiges Umkristallisieren des Gemisches der Chlorhydrate von d- und l-Form erhielt. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich zuerst das salzsaure d-Bornylamin aus, welches übereinstimmend mit Forsters Angaben folgende Drehung zeigte

$$[\alpha]_D = +22{,}7^\circ \text{ (5\%ige alkoh. Lös.).}$$

Das d-Bornylisocyanid, aus Petroläther umkristallisiert, schmolz bei 128°. Forsters racemisches (?) Gemisch, aus Alkohol kristallisiert, schmolz bei 137°.

Das erhaltene d-Bornylisocyanid drehte folgendermaßen:

0,7980 g Isocyanid mit Äther auf 10 ccm gebracht:

$$\alpha_D = +4^\circ 10',$$
$$\text{demnach } [\alpha]_D = +52{,}30.$$

0,4276 g Isocyanid mit Äther auf 10 ccm gebracht:

$$\alpha_D = +2^\circ 15'$$
$$\text{demnach } [\alpha]_D = +52{,}60.$$

0,0910 g Sbst.: 0,2690 g CO_2, 0,083 g H_2O. —
0,0970 g Sbst.: 7,45 ccm N (19°749 mm).

($C_{10}H_{17}NC$)	Ber.	C	80,91	H	10,50	N 8,59.
	Gef.	»	80,62	»	10,23	» 8,85.

1. Hydrierungsversuch. 1 g Bornylisocyanid wurde in 98%igem Alkohol gelöst, zu 5 ccm einer kolloidalen wäßrigen alkalisch gemachten Palladiumlösung gegeben und mit Wasserstoff geschüttelt. Es wurden 15 ccm Wasser-

stoff absorbiert, dann trat Stillstand ein. Auch nachdem neue kolloidale Palladiumlösung zugefügt worden war, konnte keine Absorption festgestellt werden. Auf seine Wirksamkeit geprüft, erwies sich das Palladium als vergiftet. Schuld war daran vermutlich die Blausäure, die nach Forster leicht aus dem Bornylisonitril abgespalten wird.

2. Versuch. Um die entstandene Blausäure wegzuschaffen, schüttelte ich die alkoholische Isonitrillösung kurz vor einem neuen Hydrierungsversuch mit Kali causticum. Nach Absorption von 20 ccm Wasserstoff trat jedoch wieder Vergiftung des Katalysators ein.

3. Versuch. Um nun das Wasser, welches die Zersetzung des Isonitrils beschleunigen soll, gänzlich auszuschalten, stellte ich mir 100%igen Alkohol durch 6stündiges Kochen von 98%igem mit metallischem Calcium und nachfolgende Destillation unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit dar. Das Isonitril war vorher in Äther mit wäßriger Kalilauge 1 : 1 geschüttelt worden, um alle Blausäure zu binden. Darauf wurde der Äther abdestilliert und das Isonitril in dem 100%igen Alkohol gelöst. Bei der Hydrierung diente als Katalysator nach Loew-Willstätter[1]) dargestelltes Platinschwarz. Der zugeleitete Wasserstoff wurde durch Calciumchlorid getrocknet. Auch jetzt konnte nur eine Absorption von 30 ccm Wasserstoff bemerkt werden. Dann war Vergiftung eingetreten.

Die Versuche wurden sowohl mit dem Gemisch von d- und l-Bornylisonitril, als auch mit dem rechtsdrehenden Körper allein ausgeführt.

---

1) B. **45**, 1472 (1912).

2) Amidoguanidin.

Wie schon erwähnt wurde (vgl. S. 17), gelang es mir nicht die Imidogruppe des Guanidins zu reduzieren. Auf Grund dieses negativen Resultates stellte ich eingehendere Versuche mit Amidoguanidin an, die aber ebenfalls erfolglos verliefen.

Hydrierung von Amidoguanidin $C\begin{cases} NH.NH_2 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$.

Ich stellte es aus Nitroguanidin durch Reduktion mit Zink und Eisessig dar[1]).

$^1/_{100}$ Mol Amidoguanidin, in Wasser gelöst, wurde mit 5 ccm kolloidaler neutralisierter Skitascher Palladiumlösung versetzt und in Wasserstoff geschüttelt. Nach zwei Stunden war noch keine Absorption zu bemerken. Nun gab ich neue 5 ccm kolloidale Palladiumlösung hinzu. Als auch jetzt keine Reaktion eintrat, wurden 2 ccm verdünnte Natronlauge hinzugefügt. Dies blieb ebenfalls erfolglos. — Bei einer andern Portion wurde 2 ccm verdünnte Salzsäure zugesetzt. Auch hiermit konnte kein Erfolg erzielt werden.

3) Campheroxim.

Wie schon erwähnt, sind ungesättigte Oxime[2]) verschiedentlich reduziert worden. Bei allen diesen Versuchen

1) A. **270**, 23 (1892).

2) s. S. 3, ferner die Versuche von Wallach, Albright und Klein. A. **403**, 73 (1914) am Carvoxim und Eucarvoxim.

wurde eine mehr oder weniger starke hydrolytische Spaltung als Nebenreaktion beobachtet. Ich versuchte nun gesättigte Oxime bei Ausschluß von Wasser zu hydrieren.

Hydrierung von Campheroxim.

2 g Campheroxim, dargestellt nach den Angaben von Wallach und Sogomonoff[1]), wurden in 100%igem Alkohol gelöst und mit getrocknetem Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz geschüttelt, welches durch Reduktion von in Alkohol aufgeschlämmten Palladiumchlorür und Auswaschen mit 100%igem Alkohol erhalten war. Nach einigen Tagen blieb die Absorption nach Aufnahme von 530 ccm Wasserstoff stehen (Ber. für $2H_2O°$, 760 mm: 535 ccm). Es wurden also von dem Oxim 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen, was der Bildung von Bornylamin entsprechen würde. Ich filtrierte die alkoholische Lösung vom Palladiumschwarz ab und destillierte nach Zugabe von verdünnter Salzsäure (bis zur schwach sauren Reaktion) mit Wasserdampf. Nach dem Alkohol ging etwas feste stickstoffhaltige Substanz über, die bei 102—105° schmolz und vermutlich aus unreinem Oxim (?) bestand, das sich der Reaktion entzogen hatte. Den Rückstand im Kolben versetzte ich mit Kalilauge und destillierte mit Wasserdampf weiter. Es ging jetzt festes Bornylamin über. Die wäßrige Lösung dampfte ich bis zu Beginn der Kristallisation des salzsauren Salzes ein, das äußerlich ganz dem Bornylaminchlorhydrat glich.

1) Dissertation Sogomonoff, Göttingen (1909) 39.

Zusammenfassung.

Durch katalytische Hydrierung mit fein verteilten Platinmetallen bei gewöhnlicher Temperatur bewirkte ich folgende Umsetzung:

1) In den Aziden, im Diazoessigester und Stickoxydul werden glatt zwei Atome Stickstoff durch zwei Atome Wasserstoff substituiert.

Die Reaktion der Azide wurde an folgenden Beispielen studiert:

$$NaN_3 + H_2 \ (= NaNH_2 + N_2) + H_2O$$
$$= NaOH + NH_3 + N_2$$

$$CH_3N_3 + H_2 = CH_3NH_2 + N_2$$

$$HN = C(NH_2)N_3 + H_2 = HN = C(NH_2)_2 + N_2$$

$$C_6H_5N_3 + H_2 = C_6H_5NH_2 + N_2.$$

Diazoessigester und Stickoxydul reagieren den Gleichungen entsprechend:

$$C_2H_5O_2CCHN_2 + H_2 = C_2H_5O_2CCH_3 + N_2$$
$$ON_2 + H_2 = H_2O + N_2.$$

2) Diazoamidobenzol konnte nicht hydriert werden.

3) Stickoxyd und Stickstoffdioxyd wurden zu Ammoniak und Stickstoff reduziert.

$$2NO + 5H_2 = 2NH_3 + 2H_2O; \quad 2NO + 2H_2 = N_2 + 2H_2O.$$
$$N_2O_4 + 7H_2 = 2NH_3 + 4H_2O; \quad N_2O_4 + 4H_2 = N_2 + 4H_2O.$$

Hydroxylamin (in alk. Lösung) ging in Ammoniak über.

$$NH_2OH + H_2 = NH_3 + H_2O.$$

4) Ferrocyanwasserstoffsäure lieferte übereinstimmend mit dem Patent der Firma J. D. Riedel, A.G. Methylamin, während die Reduktion von Blausäure und Cyankalium Schwierigkeiten bereitete.

5) Beim Dicyan schien nur die Verseifung beschleunigt zu werden.

6) Äthyl- und Phenylisocyanid konnten hydriert werden, Phenylisocyanid gab hierbei Methylanilin.

$$C_6H_5N = C + 2H_2 = C_6H_5NHCH_3.$$

Bei Unterbrechung nach Aufnahme von nur 1 Mol. Wasserstoff entstand offenbar die zugehörige Schiffsche Base in monomolekularer Form.

$$C_6H_5N = C + H_2 = C_6H_5N = CH_2.$$

Bornylisocyanid vergiftete den Katalysator. Als neu wurde die d-Form des Bornylisocyanids aus dem zugehörigen Amin dargestellt.

Als Nebenprodukt wurde eine hochschmelzende polymere Verbindung beobachtet.

7) Amidoguanidin war nicht zu hydrieren.

8) Campheroxim ist der Hydrierung zugänglich, in absolutem Alkohol entsteht bei unbeschränktem Zutritt von Wasserstoff Bornylamin.

Lebenslauf.

Als Sohn des Dr. med. Fr. Ziehl wurde ich am 25. Februar 1890 zu Lübeck geboren. Ich besuchte das Realgymnasium des Katharineums zu Lübeck, welches ich Ostern 1909 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Vom S.-S. 1909 bis S.-S. 1910 besuchte ich die Heidelberger, vom W.-S. 1910/11 bis W.-S. 1911/12 die Münchener Universität. Nachdem ich Ostern 1912 dort das anorganische und organische Verbandsexamen bestanden hatte, bezog ich die Universität Göttingen, der ich bis zur Beendigung meiner Studien angehörte.

Ich habe die Vorlesungen und Praktika folgender Herren besucht:

Heidelberg: Curtius, Ebler, Klebs, Königsberger, Lénard, Stollé.

München: v. Baeyer, Piloty, Prandtl, Schlenk.

Göttingen: Borsche, Koch, Kötz, Riecke, Sielisch, Tammann, Vogel, Wallach, Zsigmondy.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 5

I. Verbindungen mit mehrfach an einander gebundenen Stickstoffatomen 8

1) Typus $-N\langle \overset{N}{\underset{N}{\|}}$ oder $-N=N\equiv N$ (Azide) . . 8

2) Typus $>C\langle \overset{N}{\underset{N}{\|}}$ oder $>C=N\equiv N$ (Diazoessigester) 18

3) Typus $O\langle \overset{N}{\underset{N}{\|}}$ oder $O=N\equiv N$ (Stickoxydul) . . 20

4) Typus $\rangle C-N=N-N\langle$ (Diazoamidobenzol) . 24

II. Stickstoffdioxyd und Stickoxyd 26

III. Hydroxylamin 33

IV. Verbindungen mit der dreifachen Stickstoff-Kohlenstoffbindung $-C\equiv N$ 35

1) Kaliumcyanid 36

2) Ferrocyanwasserstoffsäure 37

3) Dicyan 32

V. Verbindungen mit der doppelten Stickstoff-Kohlenstoffbindung 39

1) Isocyanide 39

2) Amidoguanidin 48

3) Campheroxim 48

Zusammenfassung 50

Lebenslauf 52